

# ФОРМУВАННЯ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА В ПРОЦЕСІ РАДІАЦІЙНОГО ЗШИВАННЯ СИСТЕМИ ПОЛІМЕРІВ ПВС-ПЕГ

Г. Д. Купянський<sup>1,2, а</sup>, І. В. Ольховик<sup>1,2</sup>, В. Б. Неймаш<sup>2</sup>, П. М. Литвинчук<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,  
Фізико-технічний інститут

<sup>2</sup> Інститут Фізики НАН України

## Анотація

Методами оптичної спектроскопії та растрової електронної мікроскопії досліджено формування наночастинок срібла в процесі радіаційної зшивки електронним опроміненням гідрогелю на основі системи полівиніловий спирт – поліетиленгліколь. Показано формування наночастинок розміром 40 – 70 нм та їх скупчень масштабу сотень нанометрів. Загальна концентрація і розмір наночастинок корелюють з концентрацією іонного срібла у вихідному гелі та з дозою електронного опромінення. Утворення наночастинок інтерпретовано як результат радіаційно-хімічного відновлення срібла в умовах розчину, просторово обмеженого комітками 3-D мікроструктури зшитого гідрогелю.

**Ключові слова:** наночастинки срібла, радіаційне зшивання, гідрогелевий перев'язувальний матеріал, полівиніловий спирт, поліетиленгліколь, нітрат срібла

## Вступ

Існує проблема надання бактерицидних властивостей медичним пов'язкам із радіаційно-зшитих полімерних гідрогелів. Вона зумовлена тим, що іонізуюча радіація, яка використовується для зшивки [1, 2], деструктивно впливає на більшість фармакологічних засобів, розміщених в гідрогелі.

Ефективним антисептичним засобом стійким до радіації є наночастинки срібла, діаметром біля 50 нм за умови їх концентрації 20 мг/л та вище [3]. Нещодавно було показано, що можливе формування таких наночастинок безпосередньо в об'ємі поліакрилового гідрогелю в результаті радіаційно-хімічної реакції відновлення іонного срібла з використанням гамма-опромінення [4].

Метою даної роботи є дослідити можливості формування наночастинок срібла в об'ємі біосумісного гідрогелю на основі системи полівиніловий спирт – поліетиленгліколь (ПВС - ПЕГ) під час його зшивки електронним опроміненням.

## 1. Експеримент

Досліджено процес формування наночастинок срібла у гідрогелі ПВС-ПЕГ, детально описаному в [1], у процесі опромінення електронами з енергією 4 МеВ у діапазоні доз 25 – 60 кГр. Вихідні розчини полімерів в якості джерела іонів срібла містили нітрат  $AgNO_3$  в діапазоні концентрацій 10 – 30 мг/л.

Дослідженню спектри поглинання світла гідрогелями в діапазоні довжин хвилі 200 – 600 нм, а також

дані електронної мікроскопії поверхні зневоджених гідрогелів.

## Інфрачервона спектроскопія

На рис. 1 наведено спектри поглинання світла зразків гідрогелю з різним вмістом  $AgNO_3$  у вихідному розчині, які були опромінені однаковою дозою 50 кГр. Характерний широкий максимум, що спостерігається на рис. 1 за значень  $\lambda$  поблизу 400 нм – це смуга плазмонного поглинання наночастинок срібла [5]. Видно, що амплітуда смуги корелює з концентрацією нітрату срібла у вихідному розчині. При цьому положення максимуму цієї смуги з підвищенням концентрації  $AgNO_3$  зміщується в бік більших довжин хвилі світла  $\lambda$ . Ці дані наведено у табл. 1.

Табл. 1. Залежність переважного розміру наночастинок від вихідної концентрації  $AgNO_3$

Концентрація $AgNO_3$ , мг/л	10	20	30
$\lambda$ , нм	406	411	417
Розмір наночастинок, нм	51	56	62

Амплітуда піків на рис. 1 пропорційна концентрації наночастинок срібла. Відповідно, зі зростанням концентрації нітрату срібла у розчині зростає і концентрація наночастинок срібла у гідрогелі після опромінення. Положення смуги плазмонного поглинання використано для оцінки переважного розміру наночастинок відповідно даним роботи [5]. Отримані результати наведені у табл. 1. Видно, що зі збільшенням концентрації нітрату срібла у вихідному розчи-

<sup>а</sup>kupglebs@gmail.com

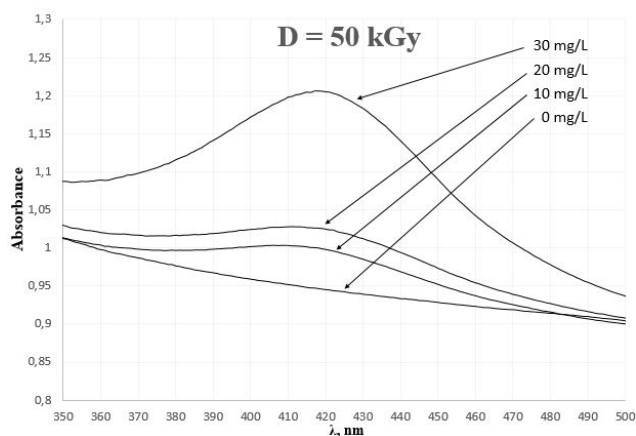


Рис. 1. Зміна амплітуди піку оптичної щільності гідрогелю в залежності від концентрації нітрату срібла. Доза опромінення – 50 кГр

ні збільшується і переважний розмір наночастинок срібла у гідрогелі.

На рис. 2 показано, як змінюється оптичний спектр гідрогелю з вихідним вмістом  $AgNO_3$  20 мг/л зі збільшенням дози електронного опромінення. Чітко видно зростання амплітуди та зсув положення піку полоси плазмонного поглинання. У табл. 2 наведені значення довжини хвилі  $\lambda$  на піку полоси та відповідні оцінки домінантного розміру наночастинок.

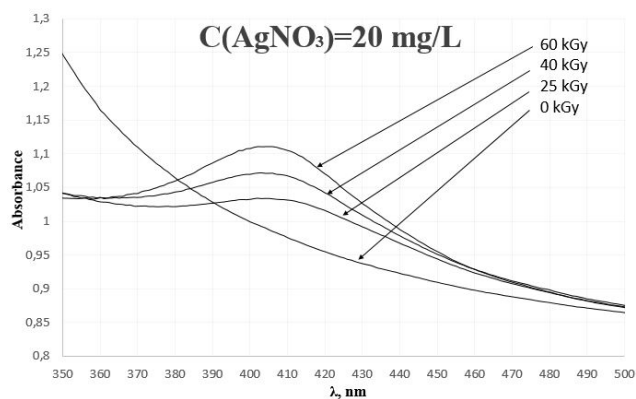


Рис. 2. Зміна спектру оптичної щільності гідрогелю в залежності від дози опромінення в діапазоні 0 – 60 кГр

Табл. 2. Залежність домінантного розміру наночастинок від дози опромінення

Доза опромінення, кГр	25	40	60
$\lambda$ , нм	402	403	405
Розмір наночастинок, нм	46	48	50

## Растрова електронна мікроскопія

Електронно-мікроскопічні (SEM) дослідження радіаційно-зшитих гідрогелів ускладнено неможливістю досягнення потрібного вакууму у мікроскопі через інтенсивне випаровування води, з якої на 85%

складається гідрогель [1]. Однак принципову інформацію про наявність і розміри металевих частинок у гідрогелі за допомогою SEM можна отримати і на зневоджених тривалою сушкою його зразках. При цьому об'єм зразків зменшується майже на порядок, концентрація Ag-частинок зростає і частина з них коагулюють у скупчення. Однак це не завадило виявити присутність в такому «сушеному» гідрогелі металевих частинок розміром 40 – 70 нм та їх дифузних скупчень масштабу сотень нанометрів. Зокрема на рис. 3 представлено SEM-зображення поверхні опроміненого зразку гідрогелю в режимі розсіяних електронів. Розмір найменших плям становить 40 – 45 нм, а великі масштабу 100 – 300 нм виглядають як скупчення менших. Відповідність цих плям скупченням металевих срібла підтверджується тим, що вони спостерігаються і в режимі «сipro» – тобто в режимі «обернено відбитих електронів», сигнал якого слабо зв'язаний з топографією поверхні, а пропорційний середньому атомному номеру об'єкту відбиття.

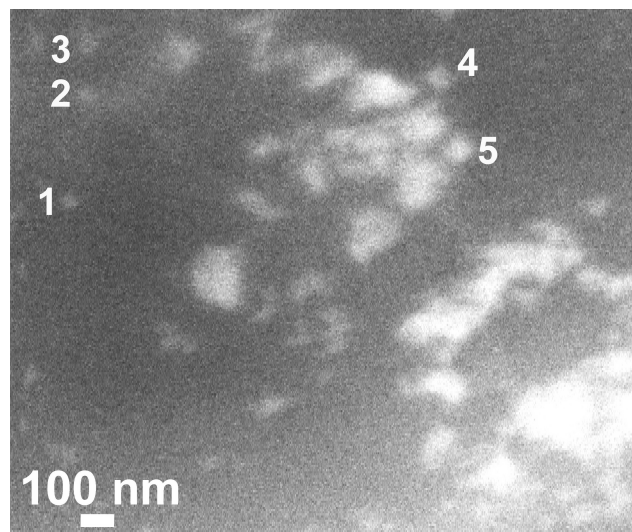


Рис. 3. Поверхня зразка з вихідним вмістом  $AgNO_3$  30 мг/л, опроміненого дозою 50 кГр. Цифрами позначено наночастинок срібла характерного розміру: 1, 2, 3 – 40 – 45 нм, 4 – 55 нм, 5 – 70 нм

На рис. 4 показані SEM-зображення скупчень часток та амплітуда сигналу за лінією А-В. На результатуючій кривій можна виділити принаймні дві ділянки, що відповідають двом різним наночастикам. Домінантний розмір і концентрація частинок та їх скупчень корелюють з вмістом  $AgNO_3$  та дозою опромінення, аналогічно даним оптичного поглинання.

На рис. 5 наведено електронно-мікроскопічні зображення поверхні висушеного гідрогелю, отримані в режимах повільних вторинних електронів (а) та зворотно відбитих електронів (б).

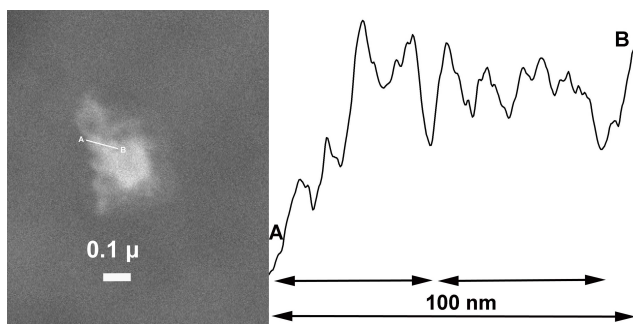


Рис. 4. Мікроскопічне зображення скупчення часток та амплітуда сигналу за лінією А-В

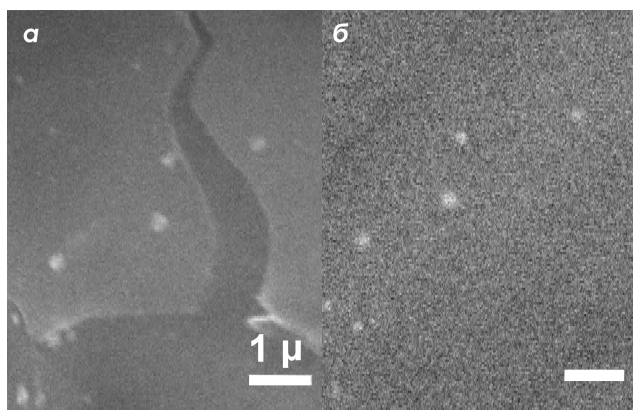
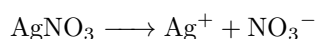


Рис. 5. Електронно-мікроскопічні зображення поверхні висушеного гідрогелю, отримані в режимах повільних вторинних електронів (а) та зворотно відбитих електронів (б)

## 2. Обговорення результатів

Отримані результати інтерпретуються наступним чином.

При розчиненні нітрату срібла у воді і приготуванні гідрогелю утворюються позитивно заряджені іони срібла



Під електронним опромінюванням відбувається іонізація та радіоліз води з утворенням великої концентрації вільних електронів. Певна їх частина взаємодіють з іонами срібла та відновлюють їх, тобто переводять їх із зарядженого іонного у нейтральний металевий стан. Відновлені атоми срібла завдяки відсутності електростатичного відштовхування преципітують один з одним, утворюючи наночастинки. Одночасно відбувається процес радіаційної зшивки полімерів, в результаті якого виникає 3-D сітка із

полімерних макромолекул. Розмір комірки такої сітки має масштаб порядку сотень нанометрів. Тому така наноструктуризація гідрогелю може становити певну перешкоду дрейфу наночастинок срібла і їх коагуляції у крупніші скупчення та перетворенню в звичайне колоїдне срібло. Можливо саме це є причиною відносно малої зміни домінантного розміру наночастинок при збільшенні в рази концентрації  $\text{AgNO}_3$  та дози опромінення. Важливо зазначити, що в розглянутих діапазонах концентрацій срібла та доз електронного опромінювання базовий радіаційно-зшитий гідргель зберігає фізико-хімічні властивості, необхідні для медичного застосування [1].

## Висновки

Таким чином, показана можливість формування наночастинок срібла в гідрогелі на основі системи ПВС - ПЕГ в процесі його радіаційної зшивки високоенергетичними електронами.

Двома незалежними методами визначено вплив концентрації іонного срібла та дози радіації на домінантний розмір наночастинок.

## Перелік використаних джерел

1. Неймаш В. Б., Купянський Г. Д., Ольховик І. В. та ін. Фізичні властивості радіаційнозшитих гідрогелів полівініловий спирт-поліетиленгліколь в контексті застосування в медичних пов'язках // Український фізичний журнал. — 2017, Т. 62, № 5. — С. 400–409.
2. Неймаш В. Б., Купянський Г. Д., Ольховик І. В. та ін. Формування наночастинок срібла у гідрогелі ПВС-ПЕГ під дією опромінення електронами // Український фізичний журнал. — 2019, Т. 64, № 1. — С. 41–46.
3. Кістерська Л. Д. та ін. Інноваційна технологія виробництва біосумісних нанодезінфектантів нового покоління // Вісник Національної академії наук України. — 2015, № 1. — С. 39–48.
4. Boonkaew B. et. al. Development and characterization of a novel, antimicrobial, sterile hydrogel dressing for burn wounds: single-step production with gamma irradiation creates silver nanoparticles and radical polymerization // Journal of pharmaceutical sciences. — 2014, V. 103, № 10. — P. 3244–3253.
5. Дмитрук М. Л., Малинич С. З. Поверхневі плазмонні резонанси та їх прояв у оптичних властивостях наноструктур благородних металів // Укр. фіз. журн. Огляди. — 2014, Т. 9, № 1. — С. 3–37.